

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-264415

(43)Date of publication of application : 29.10.1990

(51)Int.Cl.

H01G 9/05
// C01G 55/00
H01B 1/20

(21)Application number : 01-086240

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 05.04.1989

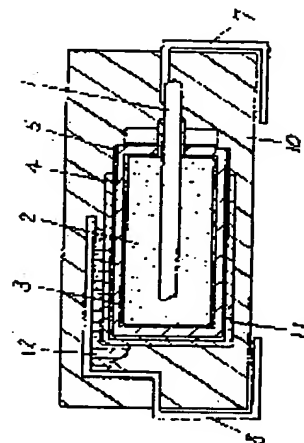
(72)Inventor : KOBASHI YASUHIRO
IRIKURA ISAO

(54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the initial tan δ value, and to lessen electrical short circuits by a method wherein a cathode layer and the like is composed of a kind selected from grain diameter specified palladium flake-like powder and a conductor, on which a weight ratio is specified, consisting at least of a kind selected from acryloyl, polyethylene, vinyl, epoxy, phenol and the like.

CONSTITUTION: An electrode body 2, which constitutes a chip-like button solid electrolytic capacitor, is composed of an encircling cathode layer 11 and a conductor or an adhesion layer, to be used to attach a cathode terminal 8 to the encircling cathode layer 11, as mentioned below. Palladium flake-like powder of grain diameter 1 to 30 μ m, high purity methyl methacrylic resin and a solvent are kneaded at the weight ratio of 9.5 to 6.0 and 0.5 to 40, conductive coating material for palladium cathode is formed, and a cathode layer 11 is constituted using said coating material. Also, palladium flake-like powder of the grain diameter as above, high purity bisphenol type epoxy resin, a phenol hardener, imidazole, a buthyl cell solve solvent are kneaded at the weight ratio of 85:9.1:5.9:0.1:15, and a conductive bonding agent is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

This Page Blank (uspto)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-264415

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月29日

H 01 G 9/05
// C 01 G 55/00
H 01 B 1/20

G 7924-5E
8618-4G
D 7364-5G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 固体電解コンデンサ

⑯ 特 願 平1-86240

⑰ 出 願 平1(1989)4月5日

⑱ 発 明 者 小 橋 康 博 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者 入 蔵 功 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

- (1) 陽極導出線を具備する電極体の表面に誘電体酸化皮膜を形成させ、更にこの上に電解質層、カーボン層及び粒径1～30 μ mのバラジウムフレーク状粉末とアクリル系、ポリエチレン系、ビニル系、セルロース系熱可塑性樹脂又は、エポキシ系、フェノール系、ポリイミド系熱硬化性樹脂のうち少なくとも1種類の重量比が9.5～6.0：0.5～4.0からなる陰極層を順次形成し、陽極導出線を陽極端子に、前記陰極層を陰極端子に接続すると共に樹脂外装を施してなる固体電解コンデンサ。
- (2) 陽極導出線を具備する電極体の表面に誘電体酸化皮膜を形成させ、更にこの上に電解質層、カーボン層、陰極層を順次形成し、陽極導出線を陽極端子に、粒径1～30 μ mのバラジウムフレーク状粉末とエポキシ系、フェノール系、

ポリイミド系熱硬化性樹脂のうち少なくとも1種類の重量比が9.5～6.0：0.5～4.0からなる接着剤で、前記陰極層と陰極端子とを接続すると共に樹脂外装を施してなる固体電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はタンタル、アルミ等の固体電解コンデンサに関するものである。

従来の技術

従来、この種の固体電解コンデンサ、特にチップ状タンタル固体電解コンデンサにおいては、第4図に示すような構造であった。第4図に示す様にタンタル陽極導出線1を具備したタンタル多孔質電極体2の陽極導出線根本部に絶縁板を取り付けた後、タンタル多孔質電極体2に陽極酸化によりタンタル誘電体酸化皮膜3を形成し、更に二酸化マンガンの固体電解質層4、カーボン層5、銀、銅、ニッケル、カーボンなどの粉末と有機高分子と有機溶剤等からなる塗料を塗布、乾燥

してなる陰極層6を順次積層させてコンデンサ素子とし、このコンデンサ素子のタングタル陽極導出線1と陽極端子7を溶接により接続、続いて陰極層6と陰極端子8を半田又は銀、銅、ニッケル、カーボンなどの粉末と有機高分子と有機溶剤等からなる導電性接着剤9を塗布、乾燥して接続した後、陽極端子7と陰極端子8が互いに反対方向に引出されるよう外装樹脂10を施し、この両端子をコンデンサ本体の下方向に向かって端面及び底面に沿って内側に折り曲げ加工しチップ状タングタル固体電解コンデンサとしていた。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記の従来の構成で、陰極層、導電性接着剤が銀粉末と有機高分子とからなる場合、高温高湿中で銀のマイグレーションが起り電気短絡故障となる問題点を有していた。

次に銅粉末と有機高分子又はニッケル粉末と有機高分子とからなる場合、高温高湿中で銀のようなマイグレーションは起さないが、金属粉末が酸化されて $\tan \delta$ 値が大きくなる問題点を有して

いた。

又、カーボン粉末と有機高分子とからなる場合、非常に安価で且つ高温高湿中で銀のようなマイグレーションは起さないが、上記の金属粉末と比較して固有抵抗値が高いため初期 $\tan \delta$ 値が非常に大きくなる問題点を有していた。

本発明は上記従来の問題点を解決するもので、初期 $\tan \delta$ 値が小さく、高温高湿中で $\tan \delta$ 値変化が小さく、且つ電気短絡故障の少ない固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

この目的を達成するために本発明の固体電解コンデンサは、陰極層を粒径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ のバジウムフレーク状粉末と、アクリル系、ポリエチレン系、ビニル系、セルロース系熱可塑性樹脂又は、エポキシ系、フェノール系、ポリイミド系熱硬化性樹脂のうち少なくとも1種類の重量比が $9.5 \sim 6.0 : 0.5 \sim 4.0$ となる導電体にするか、又は接着剤を粒径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ のバジウムフレーク状粉末と、エポキシ系、フェノール系、

ポリイミド系熱硬化性樹脂のうち少なくとも1種類の重量比が $9.5 \sim 6.0 : 0.5 \sim 4.0$ となる導電体としている。

作用

この構成によってバジウム粉末は金属中比較的低電気伝導度が小さく、高温高湿中で化学的に安定でイオン化しにくい性質を有しており、導電性塗料化においても有機高分子の種類を選定すること、作業性を考慮してバジウム粉末粒径を選定すること、形状を接触抵抗の小さいフレーク状にすること、塗膜強度を考慮してバジウム粉末と有機高分子の重量比でバジウム粉末を多くすることにより塗膜の固有抵抗を小さくすることができ、初期 $\tan \delta$ 値が小さく、高温高湿中で $\tan \delta$ 値変化の小さい、電気短絡故障の少ない固体電解コンデンサを得ることができる。

実施例

以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。第1図は本発明の第1の実施例における固体電解コンデンサでバジウム粉末と

有機高分子とからなるチップ状タングタル固体電解コンデンサの側断面図を示すものである。1はタングタル陽極導出線、2はタングタル多孔質電極体、3はタングタル誘電体酸化皮膜、4は固体電解質層、5はカーボン層、7は陽極端子、8は陰極端子、10は外装樹脂、11はバジウム粉末と有機高分子とからなる陰極層（以下、バジウム陰極層という）、12はバジウム粉末と有機高分子とからなる接着剤（以下、バジウム接着剤という）である。

まず、粒径が $5 \mu\text{m}$ のバジウムフレーク状粉末：高純度のメチルメタクリル樹脂：キシレン溶剤＝ $8.5 : 1.5 : 3.0$ の重量比で調合したものを三本ロールで混練しバジウム陰極用導電性塗料を作成し、次に粒径 $5 \mu\text{m}$ のバジウムフレーク状粉末：高純度ビスフェノール型エポキシ樹脂：フェノール硬化剤：イミダゾール：ブチルセルソルブ溶剤＝ $8.5 : 9.1 : 5.9 : 0.1 : 1.5$ の重量比で混練しバジウム接着剤用導電性塗料を作成しておく。

そして、タンタル金属粉末100mgに断面が円形の線径0.3mmのタンタル線を埋設し陽極導出線とし一般的な方法で焼結し、35V6.8μF用のタンタル多孔質電極体を得、絶縁板を陽極導出線根本部に取り付けた後、タンタル誘電体酸化皮膜、固体電解質である二酸化マンガ、カーボン層を順次形成する。これに先ほど作成したパラジウム陰極層用導電性塗料をデIPPING法により塗布、30分常温放置した後120℃、1Hr乾燥し、パラジウム陰極層を形成しコンデンサ素子とする。次に陰極端子に作成したパラジウム接着剤用導電性塗料をディスペンサーで塗布し、この上にパラジウム陰極層が、且つタンタル陽極導出線が陽極端子方向になるようコンデンサ素子を配置し、タンタル陽極導出線と陽極端子を溶接により接続した後、コンデンサ素子のパラジウム陰極層が陰極端子と確実に接続されるよう少し加圧して180℃、1Hrの条件で乾燥し接続する。その後、互いに反対方向の両端に両端子が引出されるようトランスファーモールド金型にセットし

て外装樹脂を施し、この端子がコンデンサ本体の下方向に向かって端面及び底面に沿って内側に折り曲げ加工しチップ状固体電解コンデンサを得る。

先ほど作成した導電性塗料の抵抗値は固体電解コンデンサのtanδ値の代用値とできるため、導電性塗料化におけるパラジウム粉末の形状、パラジウム粉末と有機高分子との重量比、パラジウム粉末粒径の決定は抵抗値で評価した。

粉末粒径5μmで且つ粉末形状が球状、フレーク状の各パラジウム粉末とメチルメタクリル樹脂との重量比を変化させたものにキシレンを加えて混練、塗料化し、これをガラス基板上に面積1cm²、厚み200μmで塗布し、120℃、30分乾燥した後塗膜の抵抗値を測定した結果を第2図(パラジウム各形状の粉末と有機高分子重量比—抵抗値特性曲線)に示す。この第2図からわかるように、コンデンサ用陰極材料として使用できるのはパラジウム粉末：メチルメタクリル樹脂の重量比が9.5～6.0：0.5～4.0の範囲であ

る。但しパラジウム粉末が多くなりすぎると塗膜強度が弱くなるので注意が必要である。又、パラジウム粉末の形状はフレーク状の方が良い。

次に、粒径5μmで且つ形状がフレーク状のパラジウム粉末：メチルメタクリル樹脂：キシレン＝8.5：1.5：3.0の重量比でパラジウム粉末の粒径を変えて塗料化し、これをガラス基板上に面積1cm²、厚み200μmで塗布し、120℃、30分乾燥した後塗膜の抵抗値を測定した結果を第3図(パラジウム粉末粒径—抵抗値特性曲線)に示す。粒径はあまり大きくても抵抗値は変わらないが、塗料の沈降性を考えると1～30μmが良い。以上の検討に陰極用導電塗料の樹脂を用いたが、接着剤用導電性塗料の樹脂を用いても同様の結果が得られた。

実施例では陰極用導電性塗料の樹脂として、アクリル系樹脂を使用した。コンデンサ特性に悪影響を与えないポリエチレン系、ビニル系、セルロース系熱可塑性樹脂又はエポキシ系、フェノール系、ポリイミド系熱硬化性樹脂を使用しても良

い。樹脂は耐熱性、吸水性、塗膜強度、硬化性が異なるので必要に応じて選択すると良い。但し、熱硬化性樹脂を用いる時は耐湿試験でtanδ値が大きくなることがあるので特に注意する必要がある。又、接着剤用導電性塗料の樹脂としてはエポキシ系樹脂を使用した。コンデンサ特性に悪影響を与えないフェノール系、ポリイミド系熱硬化性樹脂を使用しても良い。特に接着剤用樹脂は塗膜強度、金属に対しての密着性が優れていないとはならない。その他の耐熱性、吸水性、硬化性については必要に応じて選択すると良い。

実施例の陰極用、接着剤用導電塗料は最適条件のものを使用したものである。

以上のように構成された固体電解コンデンサは陰極層・接着剤を粒径1～30μmのパラジウムフレーク状粉末と有機高分子の重量比が9.5～6.0：0.5～4.0である導電体としているため、初期tanδ値が小さく、耐湿試験でtanδ値変化、漏れ電流値変化が小さいものとなる。

以上のように本実施例によれば陰極層、導電性

接着剤をパラジウム陰極層、パラジウム接着剤にかえることにより、耐湿特性の向上を図ることができる。

下表に実施例の本発明品と従来品（銀陰極層・銀接着剤）の耐湿試験（85℃、90%、1000 Hr）での $\tan \delta$ 値、電氣的短絡故障発生数を比較する。

項 目	初 期		試 験 後	
	$\tan \delta$	短絡故障数	$\tan \delta$	短絡故障数
本発明品	3.2%	0/100	4.2%	0/100
従 来 品	3.2%	0/100	4.5%	35/100

サンプル：定格電圧35V、定格容量6.8 μ F

※1 $\tan \delta$ は周波数 $f=1$ kHzで測定

※2 短絡故障数は100ケ中発生した数

測定は定格電圧を1分間印加して測定

なお、実施例は陰極層、接着剤に同じパラジウム粉末を含む導電体を使用した。が、溶射による半田、メッキによるニッケルなどからなる陰極層とパラジウム接着剤との組合せ、逆にパラジウム陰

極層とカーボン、ニッケルなどの導電性接着剤、半田で接続する組合せでも良い。但しマイグレーションを起す銀粉末と有機高分子とからなる銀陰極層・銀接着剤とパラジウム陰極層・パラジウム接着剤の組合せを各種おこなって固体電解コンデンサを作成し、耐湿試験（85℃、90%、1000 Hr）すると、銀陰極層・銀接着剤、銀陰極層・パラジウム接着剤、パラジウム陰極層・銀接着剤、パラジウム陰極層・パラジウム接着剤の順で電氣短絡故障が少なくなるため、できるだけマイグレーションを起す陰極層・接着剤とは組合せをしない方が良い。

発明の効果

以上のように本発明はパラジウム陰極層又はパラジウム接着剤を設けることにより、初期 $\tan \delta$ 値が小さく、耐湿試験で $\tan \delta$ 値変化が小さく、電氣的短絡故障が少ない優れた固体電解コンデンサを実現できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における固体電解コ

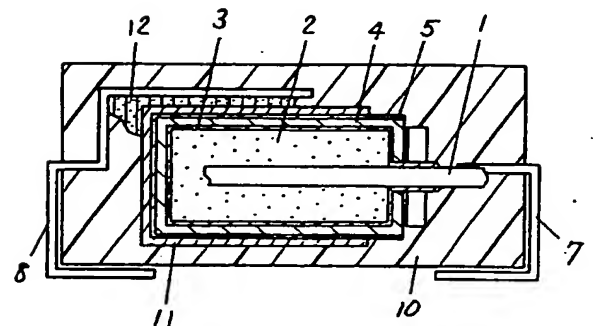
ンデンサの側断面図、第2図はパラジウム各形状の粉末と有機高分子重量比—抵抗値特性曲線図、第3図はパラジウム粉末粒径—抵抗値特性曲線図、第4図は従来の固体電解コンデンサの側断面図である。

1……タンタル陽極導出線、2……タンタル多孔質電極体、3……タンタル誘電体酸化皮膜、4……固体電解質層、5……カーボン層、7……陽極端子、8……陰極端子、10……外装樹脂、11……パラジウム陰極層、12……パラジウム接着剤。

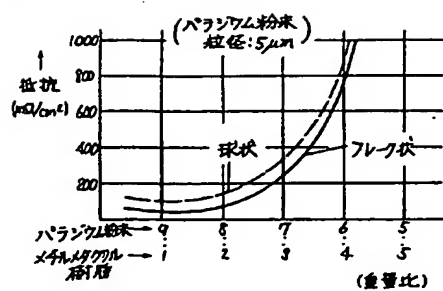
代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

- 1—タンタル陽極導出線
- 2—タンタル多孔質電極体
- 3—タンタル誘電体酸化皮膜
- 4—固体電解質層
- 5—カーボン層
- 7—陽極端子
- 8—陰極端子
- 10—外装樹脂
- 11—パラジウム陰極層
- 12—パラジウム接着剤

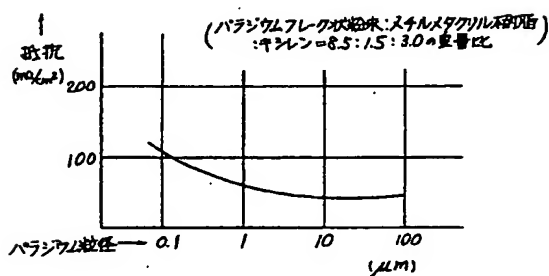
第 1 図



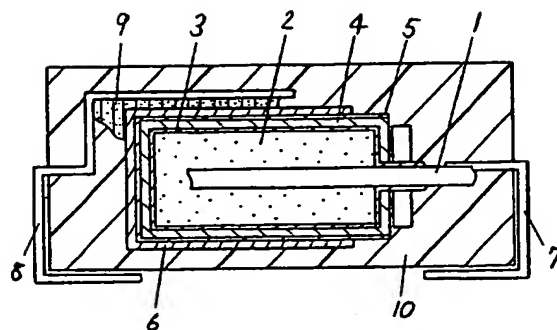
第 2 図



第 3 図



第 4 図



This Page Blank (uspto)